

N° d'ordre : 139

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ

3° cycle Discipline : CHIMIE

Spécialité : CHIMIE APPLIQUÉE

par

Jean-Claude ROUAIS

Ingénieur I. N. S. A.

Déplacement
des joints de grains du cuivre
sous champ électrique continu

Soutenue le 7 Mai 1965, devant la Commission d'examen.

MM. C. EYRAUD

Président

A. BOUTILLIER

M. CHEVRETON

} Membres du Jury

ASSOCIATION TYPOGRAPHIQUE LYONNAISE
LYON, 12, rue de la Barre — 87 bis, cours Tolstoï, VILLEURBANNE
A. GERPHAGNON, Directeur

1965

N° d'ordre : 139

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ

3^e cycle Discipline : CHIMIE

Spécialité : CHIMIE APPLIQUÉE

par

Jean-Claude ROUAIS

Ingénieur I. N. S. A.

Déplacement
des joints de grains du cuivre
sous champ électrique continu

Soutenue le 7 Mai 1965, devant la Commission d'examen.

MM. C. EYRAUD

Président

A. BOUTILLIER

M. CHEVRETON

Membres du Jury



ASSOCIATION TYPOGRAPHIQUE LYONNAISE
LYON, 12, rue de la Barre — 87 bis, cours Tolstoï, VILLEURBANNE
A. GERPHAGNON, Directeur

1965

Doyens honoraires

MM. LONCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD, BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARRAZIN	Physique Nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique

Professeurs (suite)

GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS DE CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'atmosphère
LUBET	Physiologie
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S. P. C. N.
UZAN	Physique S. P. C. N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Mle MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C. S. U.
Mle GAUTHERON	Chimie biologique

Maîtres de Conférences

Mme ERICSON	Physique générale
MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des Fluides
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie organique
PICARD Philippe	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique
DEMARCO	Géologie générale

Maîtres de Conférences (suite)

MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M. P. C.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques
Mle CALAIS	Mathématiques
M. GUSAKOW	Physique
Mle THOMAS	Chimie minérale

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

A mes Parents

A ma Femme

A Catherine

Ce travail a été réalisé au Département de Mécanique de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

Que Monsieur C. EYRAUD, Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon me permette de lui exprimer toute ma gratitude pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à cette étude. Je lui exprime ma vive reconnaissance pour m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence de mon Jury.

Je remercie Monsieur le Professeur BOUTILLIER pour l'aide précieuse qu'il m'a fournie au cours de ce travail.

Je prie Monsieur CHEVRETON, Maître de Conférences, d'accepter l'expression de ma profonde reconnaissance pour les conseils qu'il a bien voulu m'accorder, et Monsieur LORMAND, assistant, pour avoir bien voulu corriger les épreuves et reprendre certains calculs.

Puissent enfin tous mes camarades de Laboratoire trouver ici l'expression de ma sincère amitié.

INTRODUCTION

Le problème de la nature des joints de grains a déjà fait l'objet de nombreuses études. Le cas de faibles désorientations est assez bien représenté par une succession de défauts linéaires raccordant deux grains contigus. Les différentes propriétés de ces joints ont permis de confirmer cette hypothèse et de l'étendre avec quelques modifications aux joints "banaux", entre cristaux fortement désorientés.

Les recherches sur l'électrolyse dans les métaux ont mis en évidence l'action d'un champ électrique, sur les défauts constitués par des repères obtenus par écrouissage superficiel d'un métal : sur des fils d'or ces repères se déplaceraient dans le sens anode - cathode.

Il nous a paru intéressant d'étudier également l'action d'un champ électrique sur un joint de grains. En effet ce dernier peut être considéré comme un repère au même titre que n'importe quel autre accident de surface.

Après un rappel de quelques définitions et expériences fondamentales, nous ferons la synthèse des résultats acquis dans ces différents domaines pour expliquer nos propres observations sur le sens du déplacement (cathode - anode) des joints de grains perpendiculaires à un champ électrique continu.

CHAPITRE 1

Un métal est constitué par l'assemblage d'atomes qui occupent, pour une période de temps finie et importante par rapport à leur période de vibration des positions bien déterminées d'un réseau périodique tridimensionnel. L'état métallique est caractérisé par un nuage d'électrons libres mobiles, qui cimente les atomes entre eux.

L'hypothèse fondamentale de DRUDE et LORENTZ distingue en effet deux parties dans cette structure :

- les ions positifs constitués par le noyau et les couches électroniques internes
- un gaz d'électrons de valence répandu entre les ions à travers tout le métal.

L'arrangement des atomes, perturbé déjà par l'agitation thermique, présente encore d'autres imperfections ou "défauts" du cristal que l'on peut classer en trois catégories : défauts ponctuels, défauts linéaires, ou défauts répartis sur une surface (1).

I.1 - DEFAUTS PONCTUELS

Parmi les défauts ponctuels on distingue :

- 1 - Les lacunes
- 2 - Les atomes interstitiels
- 3 - Les atomes en substitution

I.1.1. Les lacunes

Le départ d'un atome du noeud du réseau crée une lacune qui s'accompagne d'un réarrangement au voisinage du vide formé (fig. 1).

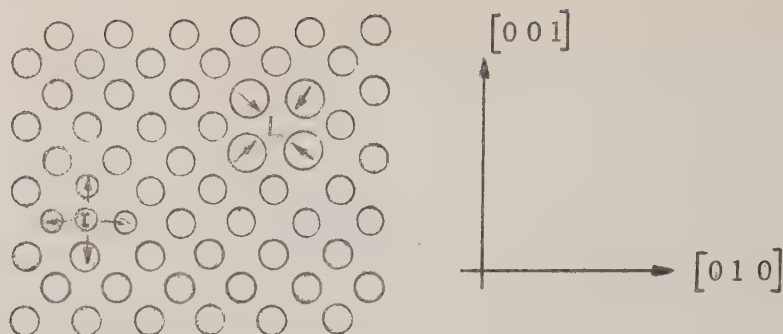


Fig. 1 - Déformation du réseau autour d'une lacune L et d'un atome interstitiel I dans le cuivre, dans le plan (100)

Dans un métal comme le cuivre l'interaction des ions Cu^+ produit une contraction qui repousse vers le centre de la lacune les ions voisins (2).

Le nombre n de lacunes dans un cristal en équilibre thermique contenant N positions peut s'exprimer sous la forme (3) :

$$\frac{n}{N} = A \exp \left(\frac{S_f}{k} - \frac{U_f}{kT} \right)$$

U_f = Energie nécessaire pour faire passer un atome de l'intérieur du cristal à la surface

S_f = Entropie de formation

k = Constante de Boltzmann

A = Coefficient

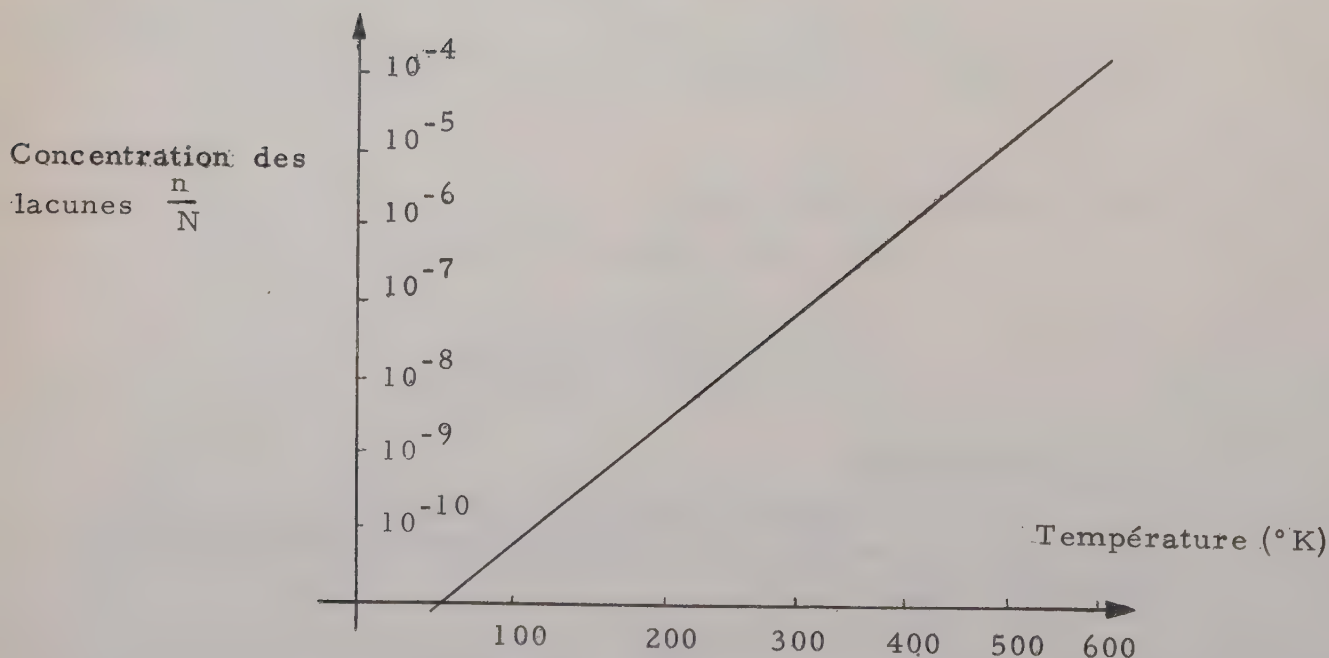


Fig. 2 - Concentration des lacunes à l'équilibre dans le cuivre en fonction de T .

Le mécanisme élémentaire de migration des lacunes est constitué par le saut d'un atome dans une lacune adjacente, ce qui revient à un échange de positions entre un atome et une lacune. Ainsi sur la figure 3a une lacune se déplace de A en B si l'atome voisin B vient en A. Cet atome B doit alors passer par une position intermédiaire C, d'énergie supérieure, appelée col d'énergie.

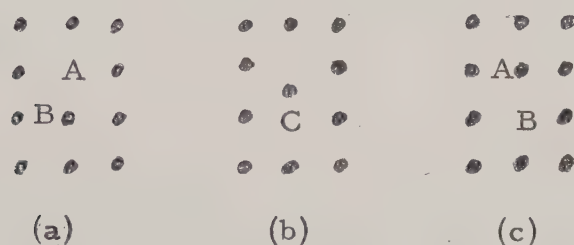


Fig. 3 - Déplacement d'une lacune de A (a) en B (c)
(b) position du col.

I. 1.2. Atomes interstitiels

L'introduction dans un réseau d'un atome supplémentaire en position interstitielle (figure 1) dilate certainement le réseau d'un métal : cette expansion est forte pour des métaux peu compressibles comme le cuivre.

Un atome interstitiel A peut sauter dans une position voisine B en passant par un col d'énergie C (figure 4a). C'est ainsi que diffuse la majorité des impuretés interstitielles par exemple le carbone dans le fer.

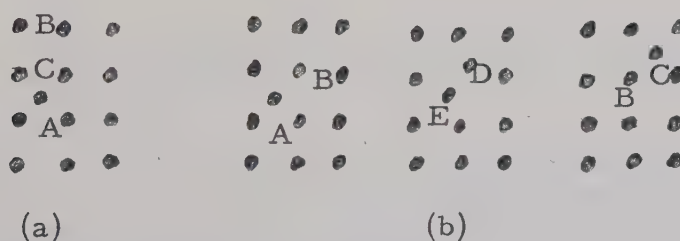


Figure 4 - Les deux modes de déplacement d'un atome interstitiel
(a) A en B par C (b) A en B par E B en C par D

Pour l'auto-diffusion un autre mécanisme est possible (fig. 4b). L'atome interstitiel A prend la place d'un atome voisin B qui se met lui-même en position interstitielle C.

I.1.3. Atomes en substitution

Le remplacement d'un atome d'un réseau par un atome étranger constitue une imperfection dans le cristal.

I.2 Défauts linéaires

Plusieurs défauts linéaires peuvent se grouper suivant une ligne pour donner naissance à une dislocation qui limite dans un cristal une région qui a glissé (4).

I.2.1. Circuit de Burgers

La figure 5 représente une dislocation de translation L obtenue à partir d'un cristal parfait (cubique simple) par une coupure S et un cisaillement relatif AB des deux lèvres S_1 et S_2 .

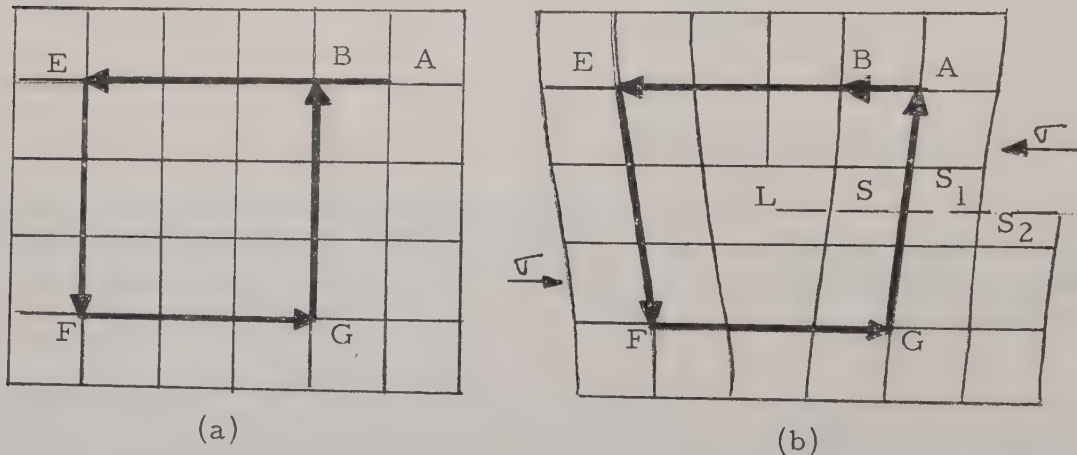


Fig. 5 - Dislocation de translation. Circuit et vecteur de Burgers
(a) Cristal parfait (b) Cristal réel

À une assez grande distance de la dislocation L le cristal n'est que faiblement déformé. On peut établir une correspondance locale entre les points du cristal réel et les points homologues du cristal parfait.

Toute région où une telle coïncidence locale est possible est dénommée zone de bon cristal.

Le centre L de la dislocation où cette opération n'est pas possible est une zone de mauvais cristal.

Considérons le circuit AEFGB formé autour d'une zone de mauvais cristal et le circuit correspondant AEFGB dans le cristal parfait :

Le vecteur $\vec{B}$ qu'il faut ajouter à ce dernier circuit pour le fermer est égal au vecteur de Burgers ($\vec{b}$).

Le circuit AEFGB s'appelle circuit de Burgers.

Trois propriétés du vecteur de Burgers $\vec{b}$ découlent de sa définition :

- 1°) $\vec{b}$ dépend uniquement de la nature du mauvais cristal entourant L. Il ne dépend pas de la surface de coupure S.
- 2°) Le vecteur de Burgers d'un circuit entourant plusieurs dislocations est égal à la somme des vecteurs de Burgers de chacune des dislocations.
- 3°) Au noeud d'un réseau où aboutissent des dislocations, on a

$$\sum_i \vec{b}_i = 0$$

1. 2. 2. Dislocation coin

La figure 6 représente une section transversale dans un cristal tridimensionnel. La dislocation est supposée s'étendre sur une ligne perpendiculaire au plan de figure. On peut représenter le déplacement par un vecteur horizontal, orienté vers la gauche et de longueur égale à une distance interatomique.

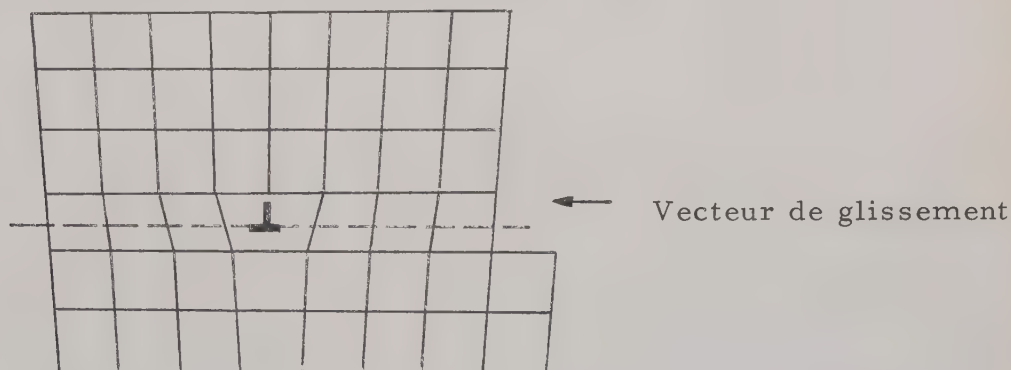


Fig. 6 - Dislocation coin

Le vecteur de glissement ou vecteur de Burgers est normal à la ligne de dislocation. Ce type de défaut a reçu le nom de dislocation-coin ou de Taylor.

Dans notre cas de figure, la partie comprimée étant située dans la moitié supérieure, la dislocation est par convention positive. Située dans la partie inférieure, elle serait négative.

I. 2.3. Dislocation vis

Si la dislocation est parallèle au vecteur de glissement, nous avons une dislocation vis ou de Burgers.

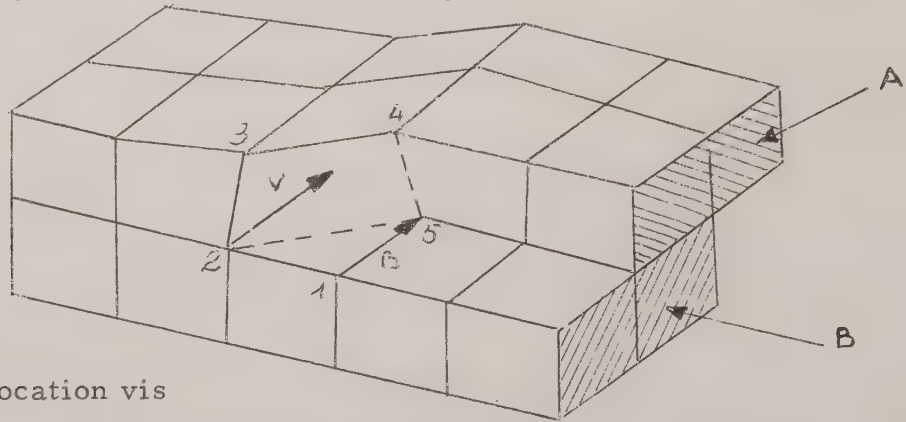


Fig. 7 - Dislocation vis

Sur la figure 7, nous avons déplacé la surface cristalline A par rapport à la surface B d'une quantité indiquée par le vecteur B. Les défauts dus à ce déplacement se concentrent le long du vecteur V. Si on décrit un circuit de Burgers dans un plan atomique "normal" à V le chemin parcouru est une hélice de pas B.

I. 2.4. Mouvements des dislocations

L'aptitude au déplacement est une des propriétés les plus importantes des dislocations. Le déplacement peut se produire de deux manières :

- Par glissement sous l'influence d'une contrainte de cisaillement
- Par montée ou descente grâce à des "sources" ou "puits" de lacunes.

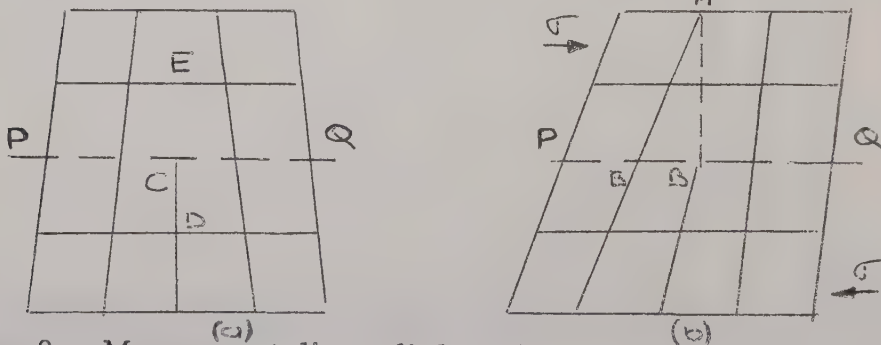


Fig. 8 - Mouvement d'une dislocation

Pour décrire le processus de glissement, considérons la dislocation - coin schématisée par la figure 8a. Une force de cisaillement appliquée dans la direction indiquée sur la figure amène une

distorsion représentée par la figure 8b. La déformation élastique est réduite lorsque la ligne AB se déplace en AC, ce qui équivaut au déplacement de la dislocation de C en B. Un tel déplacement ne peut se produire que dans le plan qui contient le vecteur de Burgers et la ligne de dislocation : c'est le plan PQ du schéma. De même une dislocation vis peut se déplacer par glissement. Dans ce cas, le vecteur de Burgers étant parallèle à la ligne de dislocation, cette dernière peut glisser dans tous les plans qui la contiennent.

Une dislocation coin ne peut se déplacer perpendiculairement à son plan de glissement que par le mécanisme appelé montée (ou descente dans notre cas de figure). Si une lacune arrive au point C (fig. 8a) la dislocation se déplace en D. Les lacunes doivent évidemment arriver dans tous les plans parallèles à celui de la figure pour que toute la dislocation descende. Inversement un atome peut arriver (atome interstitiel) au point C (fig. 8a) et la dislocation monte alors, dans ce plan, en E.

I. 2.5. Energie d'une dislocation

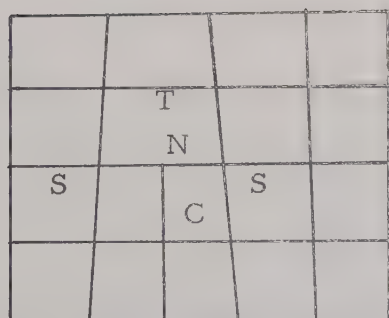
Une structure cristalline idéale correspond à un arrangement d'atomes dont l'énergie libre est minimum. L'énergie d'un cristal contenant des dislocations est plus grande que celle d'un cristal parfait. Il est donc normal de parler de l'énergie d'une dislocation.

L'énergie associée à une dislocation est proportionnelle à sa longueur. On peut considérer que cette dislocation exerce une tension sur toute sa longueur. On montre (5) que cette tension T s'exprime par la relation :

$$T = G b^2$$

G = module de cisaillement

b = vecteur de Burgers



Dans le cas d'une dislocation coin (figure 9) il y a des régions C en compression dans lesquelles chaque atome dispose d'une place plus petite que la normale. Dans les régions T, en tension, chaque atome peut occuper une place plus grande que la normale. Les régions S sont soumises au cisaillement et dans les régions N les atomes n'ont pas un voisinage normal.

Fig. 9 - Déformation élastique au voisinage d'une dislocation-coin.

I. 2.6. Ségrégation aux dislocations

Les atomes interstitiels ou les atomes anormalement volumineux en substitution se dirigent vers les régions sous tension.

Les lacunes réagissent avec les dislocations en fonction de leur constante élastique. Elles sont attirées sur tous les côtés de la dislocation que celle-ci soit vis ou coin (7).

Les lacunes s'attirant dans les métaux, tendraient à s'agglomérer en donnant à la dislocation un "centre vide" ou en formant le long de celle-ci un chapelet de cavités assez stable.

I. 3. Les joints de grains

Les défauts à deux dimensions sont des surfaces de séparation entre deux cristaux de même nature ou entre un cristal et une phase différente, solide ou liquide.

La jonction de deux cristaux peut se faire de trois façons différentes :

- a) Chaque cristal est parfait jusqu'à la surface de séparation (fig. 10a)
- b) Des atomes adoptent des positions qui forment une transition entre les deux cristaux (fig. 10b)
- c) Des atomes forment une couche intermédiaire sans relation cristallographique avec les cristaux adjacents (fig. 10c)

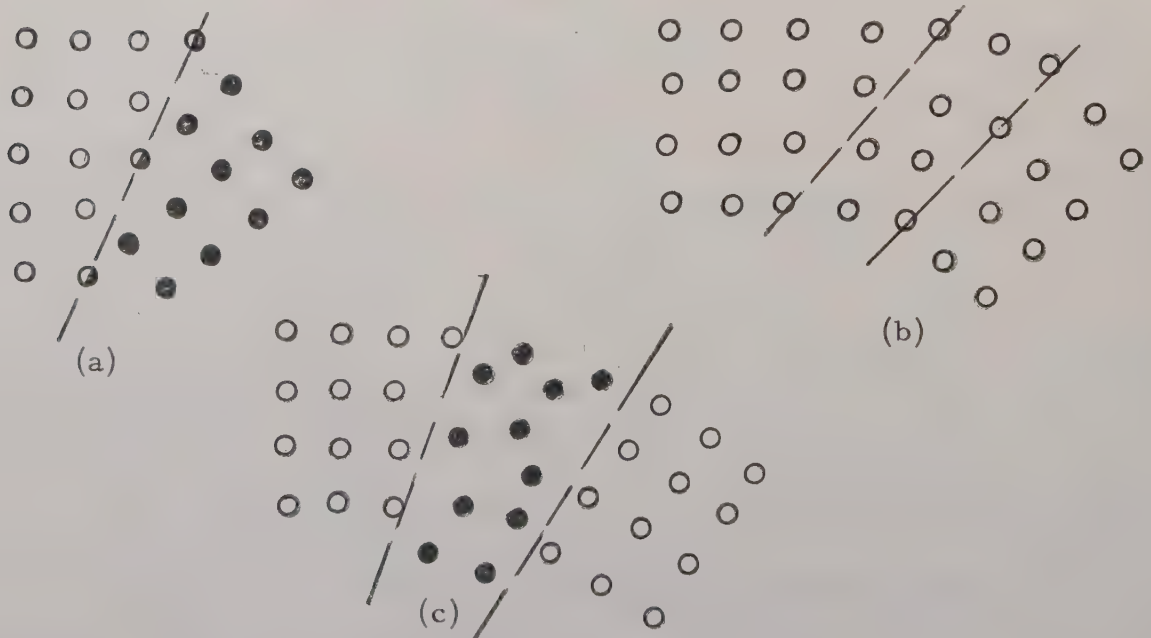
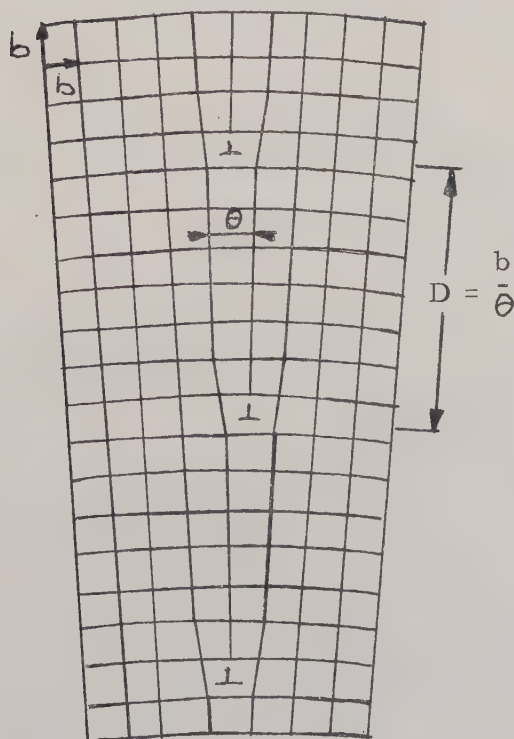


Fig. 10 - Différents types de joints.

La structure représentée sur la figure 10a ne peut exister que si les deux cristaux et leur surface commune ont des orientations relatives bien définies. "Les joints de macles" constituent des assemblages de ce type.

Dans le cas général où l'orientation des cristaux est quelconque, l'hypothèse du joint constitué par une couche amorphe (fig. 10c) fut la première suggérée. Les expériences (6) réalisées ensuite démontrèrent que les propriétés du joint dépendent de son orientation ce qui imposa la théorie de la zone de transition (fig. 10b).



Le seul modèle actuellement proposé et étudié assimile le joint à une suite de dislocations. La figure 11 illustre le cas très simple dans lequel la différence d'orientation permet de représenter le joint par une succession de dislocations-coins.

L'angle θ est appelé angle de désorientation.

On distingue les "joints de flexion" qui séparent deux cristaux déduits l'un de l'autre par une rotation autour d'un axe situé dans le plan du joint et les "joints de torsion" qui séparent des cristaux pouvant se déduire l'un de l'autre par une rotation autour d'un axe perpendiculaire au plan du joint.

En général les joints sont d'un type intermédiaire.

Fig. 11 - Représentation d'un joint de flexion par un réseau de dislocations-coins(d'après Read.)

I. 3.1. Energie d'un joint

Si on assimile un joint à un réseau de dislocations, on peut évaluer son énergie. L'énergie d'une dislocation est répartie suivant deux régions :

Le "cœur" où les atomes sont si éloignés des positions du cristal parfait que la théorie de l'élasticité ne s'applique plus.

Les régions éloignées de la zone fortement perturbée où les équations de l'élasticité sont valables.

Si les dislocations sont assez espacées pour que les "cœurs" ne se recouvrent pas, on peut calculer l'énergie d'un réseau en fonction de l'angle Θ de désorientation.

Pour des joints dont la désorientation est inférieure à 45° SCHOCKLEY et READ ont établi que l'énergie par unité de surface (4) s'exprimait par la relation suivante :

$$E = E_0 (A - \log \Theta)$$

E_0 est un terme lié aux constantes élastiques et à l'orientation du joint

A représente l'énergie de déformation concentrée au voisinage des dislocations

Θ est l'angle de désorientation

Les constantes E_0 et A étant très difficiles à évaluer théoriquement on préfère étudier la variation du rapport $\frac{E}{E_m}$ où E_m représente l'énergie correspondante à une désorientation Θ_m pour laquelle A est maximum.

Le rapport $\frac{E}{E_m}$ peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{E}{E_m} = \frac{\Theta}{\Theta_m} \left(1 - \log \frac{\Theta}{\Theta_m} \right)$$

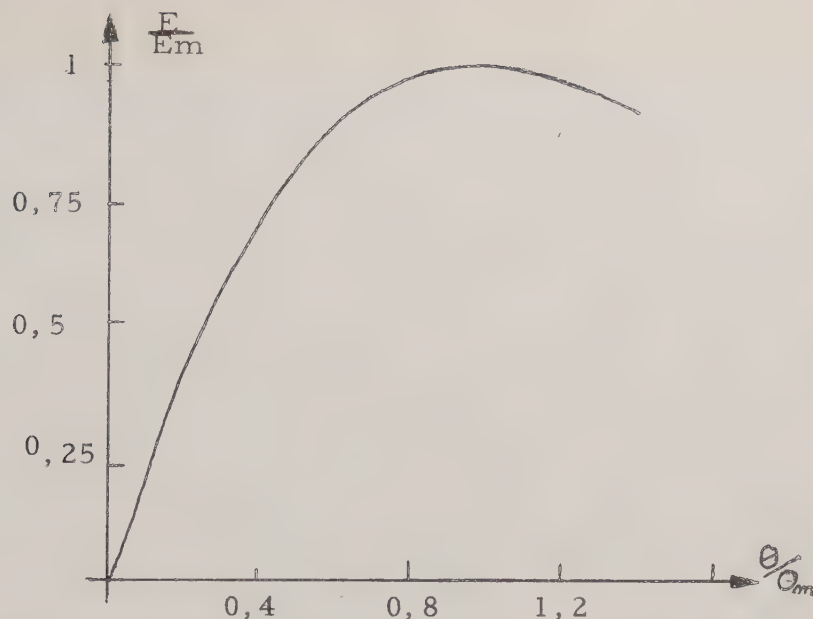


Fig. 12 - Variation de l'énergie d'un joint en fonction de la différence d'orientation pour des cristaux cubiques (d'après Read et Shockley)

De nombreux travaux (8) (9) ont montré le bon accord entre la courbe de la figure 12 et les valeurs expérimentales.

Pour des angles θ supérieurs à 45° , le joint pourrait être constitué par une alternance de régions en cohérence et de régions désorientées. Il pourrait avoir une forme brisée ce qui diminuerait les défauts de raccords entre les deux cristaux.

I. 3.2. Mouvement d'un joint de grains

Les joints de grains ont la propriété importante de se déplacer sous l'effet d'une force convenablement appliquée à température suffisamment élevée. La mobilité d'un joint est très réduite par la présence d'une petite quantité d'impuretés. Pour des grains ayant une orientation relative particulière permettant à certains atomes d'appartenir simultanément aux deux cristaux, l'influence des impuretés est moins sensible (fig. 13).

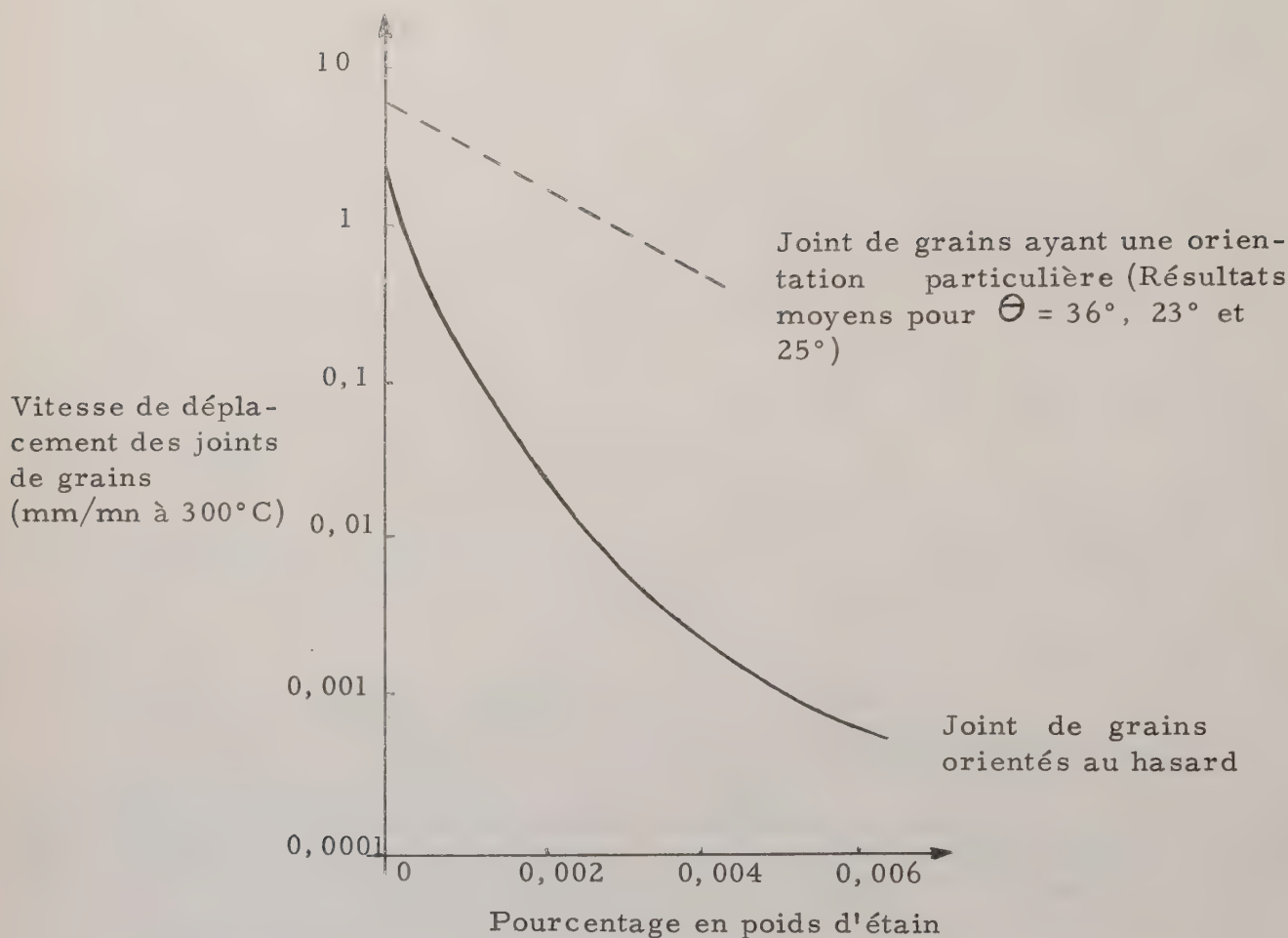


Figure 13 - Effet des impuretés (étain) sur la mobilité d'un joint de grains dans le plomb, pour des joints d'orientations particulières et pour des joints orientés au hasard (d'après Aust et Rutter) (10).

Le déplacement d'un joint "banal" se fait par un mécanisme de diffusion dont la nature exacte est encore discutée. Les atomes d'un bord du joint sautent individuellement ou par petits groupes, d'une configuration appartenant à l'un des cristaux à une configuration appartenant à l'autre.

La vitesse de déplacement v du joint dépend alors d'une chaleur d'activation u suivant une loi du type (7)

$$v = B F e^{\frac{-u}{kT}}$$

B est une constante

F est la force agissant sur le joint

Nous avons vu précédemment que le joint de grains peut être considéré comme une succession de lignes de dislocations, ordonnées suivant un plan. Il y a dans le cristal d'autres dislocations qui au cours d'un traitement thermique se regroupent en lignes. De nombreuses lignes de dislocations viennent prendre fin sur le joint, zone de transition, et sont l'origine d'une force motrice appliquée à ce joint.

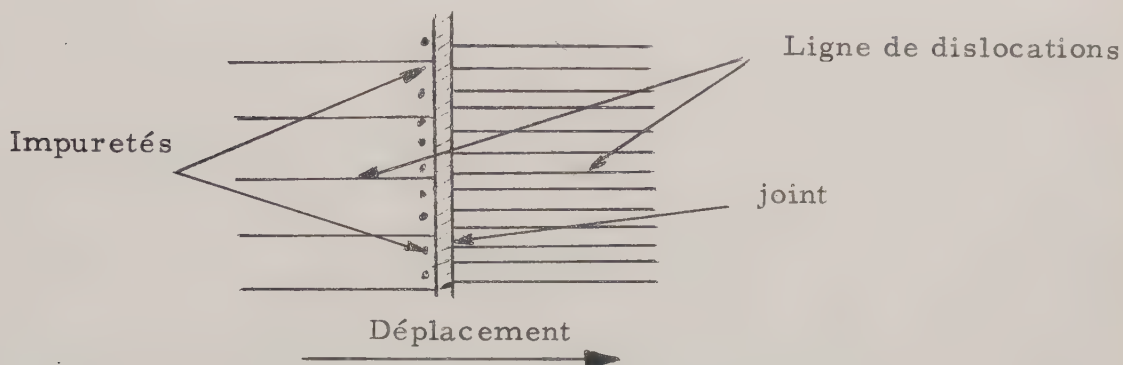


Fig. 14 - Joint de grains soumis aux forces produites par les lignes de dislocations aboutissant sur ce dernier.

Sur le joint de la figure 14 aboutissent des lignes de dislocations ; chacune de ces lignes est le siège d'une tension dont l'intensité (5) s'exprime par la relation :

$$T = G b^2$$

G = module de cisaillement

b^2 = vecteur de Burgers

La force, par unité de surface, agissant sur le joint est de la forme

$$F = (A - A_0) G b^2$$

A et A_0 sont les densités de lignes de dislocations présentes dans les cristaux contigus.

LÜCKE et DETERT ont établi une théorie quantitative (11) de la migration des joints dans les métaux contenant des impuretés. Selon ces auteurs, l'interaction joints-impuretés est proportionnelle à la différence de rayon atomique et à la différence de valence entre les atomes du corps dissout et ceux du métal solvant.

A partir d'un certain pourcentage en impureté (0,01 % de manganèse dans l'aluminium de haute pureté (11)) ou pour de basses températures les frontières en mouvement sont retenues par les atomes

étrangers. La vitesse de leur déplacement est régie par la vitesse des atomes étrangers diffusant derrière le joint.

Aux faibles concentrations ou aux températures élevées, le joint ne peut être retenu par les atomes étrangers. Une scission s'opère et la frontière se déplace plus rapidement.

LÜCKE et DETERT donnent pour expression de la vitesse de migration (11) :

$$v = \frac{G (2r)^2 A}{kT} \cdot \frac{a^2}{4\sqrt{2}} \cdot \frac{D_0}{C} \exp - \left(\frac{Q + V}{kT} \right)$$

- v vitesse de migration du joint
- G module de cisaillement
- r rayon atomique du métal solvant
- A densité de dislocations éliminées par le processus de migration
- a paramètre cristallin du métal solvant (supposé cubique)
- D₀ facteur de fréquence pour la diffusion en volume des atomes de soluté
- C concentration globale du soluté
- Q énergie d'activation de la diffusion en volume des atomes du soluté
- V énergie gagnée en plaçant un atome de soluté dans le joint de grains.

Cette énergie d'interaction impureté-joint peut se calculer par la formule de COTTREL (5)

$$V = \frac{4}{3} r^3 G \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \eta$$

ν coefficient de Poisson

$$\eta = \frac{r - r'}{2}$$

r' rayon atomique du corps étranger.

La figure 15 représente la courbe $\text{Log } v = f \left(\frac{1}{T} \right)$

Aux basses températures, où joue au maximum l'interaction impuretés-joints de grains, la pente est égale à :

$$- \frac{Q + V}{kT}$$

Aux températures élevées, les joints sont libérés de cette interaction, la pente est égale à :

$$- \frac{Q}{k}$$

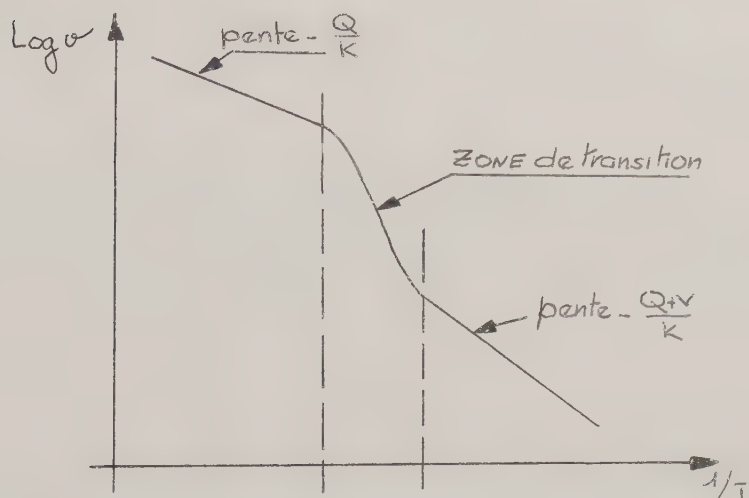


Fig. 15

Entre ces deux extrêmes existerait une zone intermédiaire de températures dans laquelle les joints de grains tendent de plus en plus à se soustraire à l'action retardatrice des impuretés.

Aux températures élevées, le déplacement des joints de grains est conditionné uniquement par le phénomène d'auto-diffusion intergranulaire alors qu'aux basses températures la migration est déterminée par la vitesse de diffusion en volume des atomes d'impuretés.

I. 4 Conclusion

Introduction aux études d'électrolyse en phase solide.

Ce préambule relatif à la stabilité des lacunes et des dislocations d'une part, à la stabilité des joints de grains d'autre part, implique un certain nombre de conditions nécessaires pour étudier des phénomènes d'électrolyse.

1°) Il s'avère d'abord indispensable d'expérimenter à des températures suffisamment élevées pour qu'un revenu de détente fasse disparaître rapidement toutes les contraintes de cisaillement.

Dans le cas contraire des évolutions très lentes pourraient être attribuées à l'effet d'un champ électrique, alors qu'elles dépendront pour une large part des contraintes mécaniques initiales.

2°) Le joint de grains devra être également stabilisé à l'égard des gradients de dislocations, ou des gradients d'impuretés. Il sera donc nécessaire, encore une fois, soit de prétraiter le métal à une température supérieure à celle des essais sous champ électrique, soit de laisser stabiliser le métal à température d'expérience avant d'appliquer le champ.

3°) Enfin, les impuretés ayant un rôle stabilisateur dans le déplacement des joints à température modérée, il sera nécessaire de mettre en oeuvre soit des métaux très purs, soit des températures très élevées. Il sera encore meilleur d'associer les deux conditions.

Chapitre II

ELECTROLYSE EN PHASE METALLIQUE

De nombreux auteurs (12) (13) ont observé, à température suffisamment élevée pour faciliter la diffusion, que l'application d'un champ électrique constant à un alliage métallique interstitiel produisait deux phénomènes :

a) une évaporation généralement importante d'impuretés pouvant atteindre 40 pour 100.

b) une migration d'impuretés en général vers la cathode c'est-à-dire dans le sens du champ.

Des travaux analogues sur des métaux purs (14) ont encore mis en évidence des phénomènes de transport mais dans ce cas, le plus souvent, en sens contraire du champ électrique.

S'inspirant des travaux de WEVER et expérimentant sur des fils d'or, HUNTINGTON explique (15) cet ensemble de phénomènes par une théorie semi-classique des transferts de quantité de mouvement à l'impureté au cours des chocs avec les électrons.

Cet auteur étudie le déplacement de repères réalisés sur le fil par écrouissage superficiel dans une atmosphère inerte. Ce fil d'or maintenu entre électrodes est parcouru par un courant continu de forte intensité.

Il observe que seuls les repères situés dans une zone de température convenable se déplacent. Leur déplacement vers la cathode est proportionnel à la densité de courant traversant le fil.

Dans la partie centrale de l'échantillon, considérée à l'échelle du réseau, l'augmentation de température produit une grande quantité de lacunes. Si l'échauffement provenait d'une source extérieure, les atomes sur le point de faire un saut de diffusion auraient statistiquement la même probabilité de le faire dans un sens que dans l'autre.

Dans un champ électrique constant, les ions sont soumis à une force parallèle au champ et dirigée dans le sens cathode-anode. Il en résulte une destruction de plans atomiques côté cathode et une création de nouveaux plans atomiques, côté anode. Les repères se déplacent donc vers la cathode.

La vitesse de ce déplacement peut s'écrire sous la forme :

$$v/j = A \exp \left(- \frac{Q}{kT} \right)$$

j : densité du courant

Q : énergie d'activation de self-diffusion

Elle est atteinte expérimentalement dans l'hypothèse où cette vitesse moyenne de transport ionique a la même valeur absolue que celle des repères.

WEVER avait signalé que pour des échantillons de cuivre, le déplacement s'inversait à partir d'une certaine température. GRONE (16) reprenant sur des fils de cuivre les expériences d'HUNTINGTON, constate lui aussi vers 1000°C un déplacement des repères vers l'anode. La théorie précédente est donc incomplète.

FRIEDEL reprenant ces travaux d'un point de vue théorique démontre qu'effectivement un défaut interstitiel ne subit que la force d'entraînement résultant des chocs avec les électrons.

Par contre une lacune ou un ion sont soumis en outre à une force d'origine électrostatique (17). Chaque lacune est pour l'ion adjacent, côté anode, un espace vacant qu'il occupera avec une probabilité supérieure à celle correspondant à l'atome adjacent, côté cathode. C'est une véritable électrolyse du métal où le courant des ions positifs est égal et de sens opposé au flux de lacunes. Dans le cas des métaux c'est une portion infime du courant électro-nique.

La résultante de ces deux forces antagonistes, différente selon les métaux, expliquerait le changement de sens de transport dans Cu vers 1000°C, alors que l'on n'observe pas d'inversion dans Ni et Au.

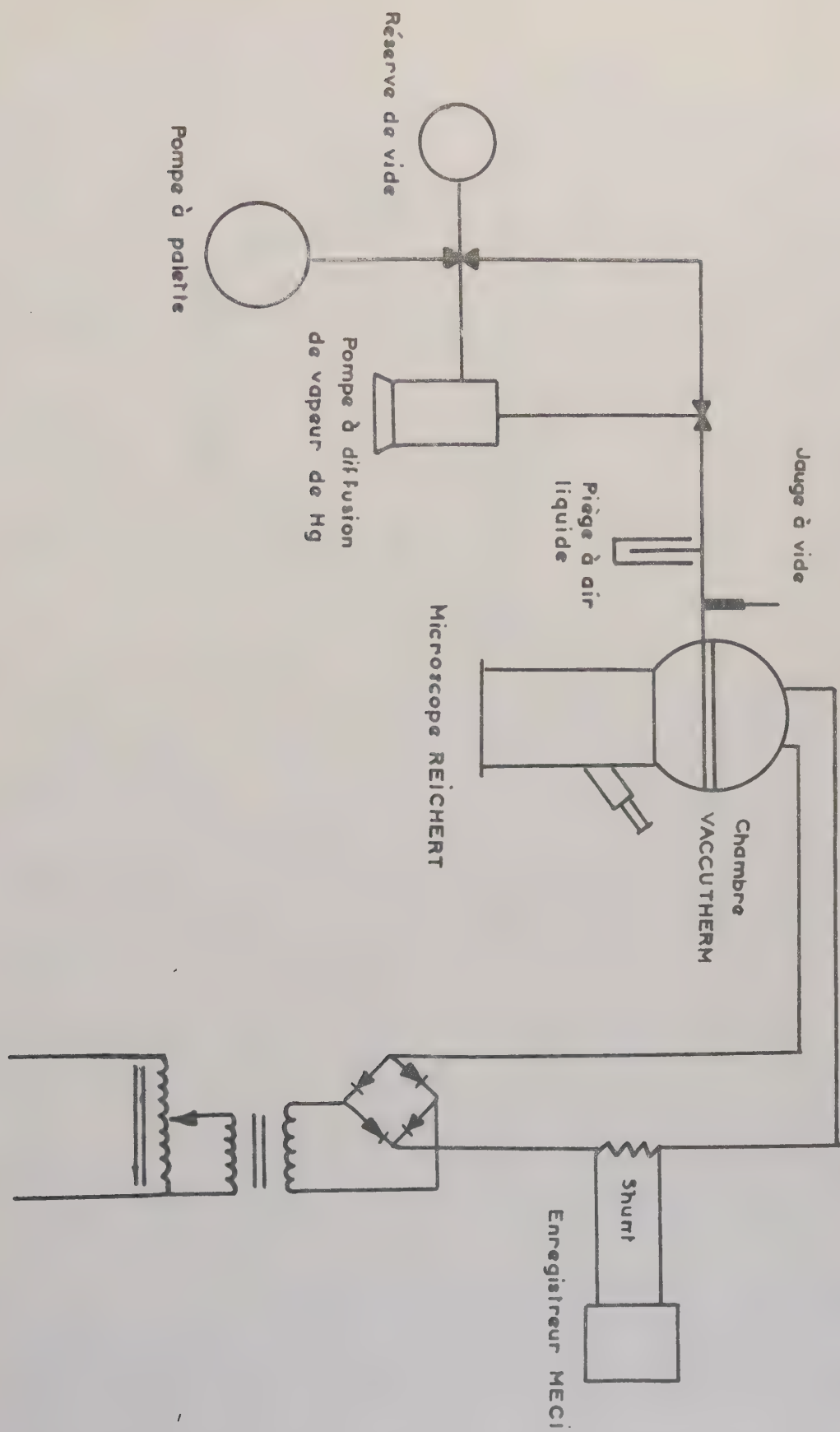
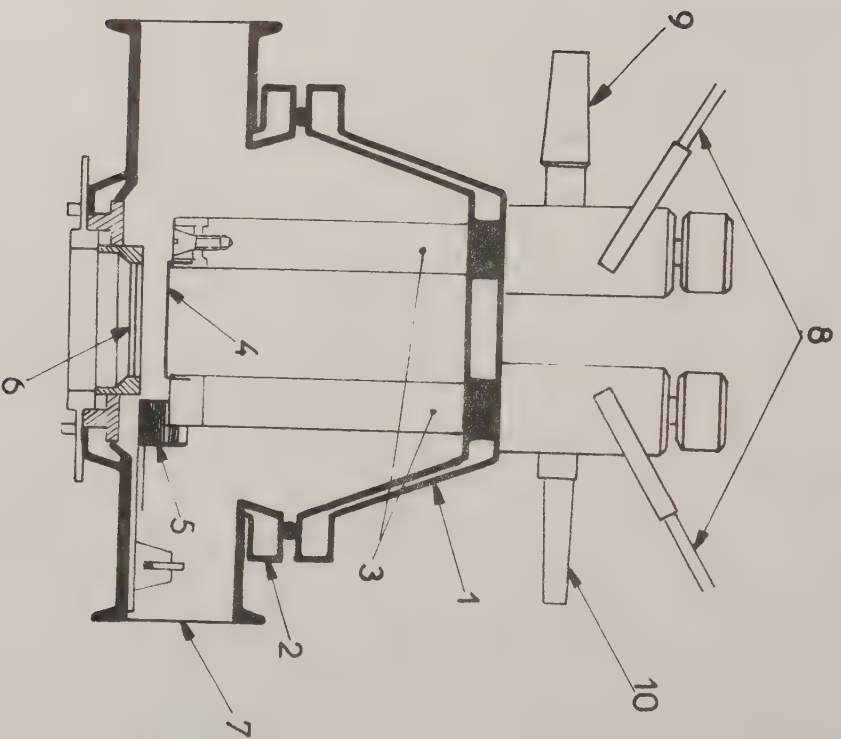


Schéma de l'installation



- 1 $\frac{1}{2}$ cuve supérieure
- 2 $\frac{1}{2}$ cuve inférieure
- 3 électrodes
- 4 échantillon
- 5 lames en verre traité
- 6 fenêtre de quartz
- 7 orifice pour pompage
- 8 arrivées de courant
- 9 purge
- 10 refroidissement

Fig.16 Chambre VACCU THERM

Chapitre III

APPAREILLAGE ET METHODE EXPERIMENTALE

III. 1 - APPAREILLAGE

Nous avons utilisé une chambre "Vaccutherm" montée sur un microscope métallographique Reichert.

La chambre "Vaccutherm" (fig. 16) se présente sous la forme d'une sphère creuse pouvant s'ouvrir en deux parties suivant un plan diamétral horizontal. La partie inférieure, fixée au microscope, possède des raccords pour le branchement sur une pompe à vide. Le fond comporte un hublot de visée en quartz et un système permettant de faire défiler, entre le hublot et l'échantillon de petites fenêtres en verre traité protégeant de la métallisation le système optique. A la partie supérieure, amovible, se trouvent les électrodes et un système de purge. L'échantillon est monté entre les deux électrodes, de forte section, parcourues par un courant d'eau.

Un groupe de pompage comprenant une pompe à palettes, une pompe à diffusion de vapeur de mercure et un piège à air liquide assure une pression de travail de l'ordre de 0,1 pascal.

L'échantillon est chauffé par effet Joule. Le courant continu nécessaire (300 A sous 1 V) est fourni par un redresseur sec. On règle l'intensité par l'intermédiaire d'un alternostat qui alimente en tension variable un transformateur situé en amont du redresseur.

L'échantillon est obtenu à partir d'une feuille de cuivre de qualité commerciale, laminée en feuille de 32 microns. Nous découpons une bande de 4 mm de largeur et nous la fixons sur un support reproduisant le mode de serrage des électrodes et lui faisons subir un polissage électrolytique.

La variation de température le long du ruban peut se mettre sous la forme :

$$K \frac{d^2 T}{dx^2} + \frac{dK}{dx} \cdot \frac{dT}{dx} + \rho j^2 - \varepsilon \sigma \frac{p}{s} (T^4 - T_o^4) = 0$$

- K coefficient de conduction thermique
- T température absolue
- x abscisse le long de l'échantillon
- ρ résistivité électrique
- j densité de courant
- ε pouvoir émissif total
- σ constante de Stéphan
- p périmètre d'une section de l'échantillon
- s aire d'une section de l'échantillon
- T_o température de l'enceinte

L'échantillon ayant une section constante et ses extrêmités étant maintenues par les électrodes à la même température, la distribution de la température est symétrique par rapport au centre du ruban.

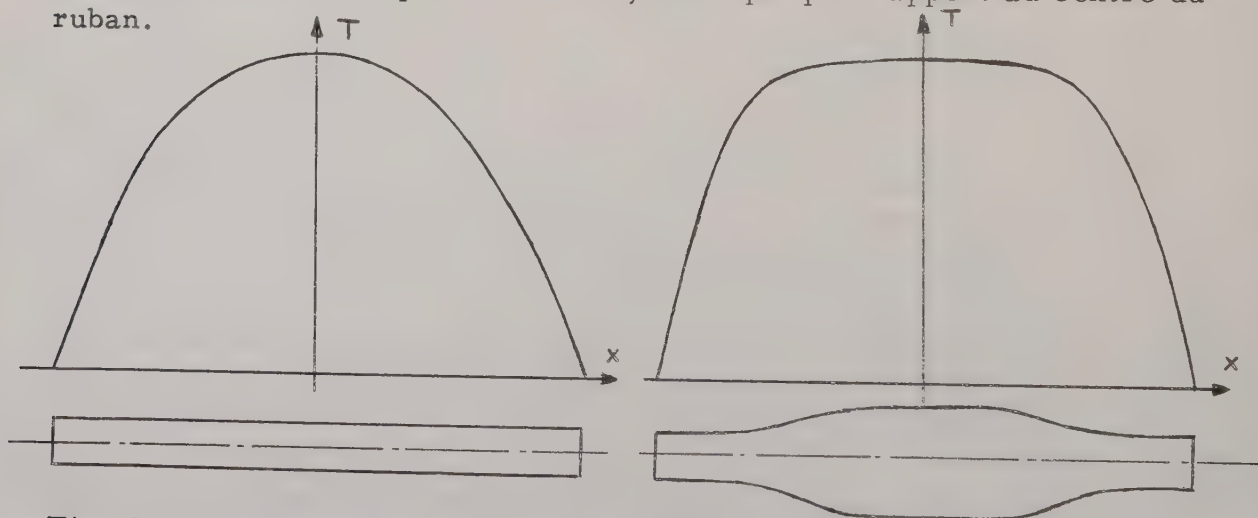


Fig. 17 - Variation de la température le long d'un échantillon

a) de largeur constante

b) de largeur variable

A chaque instant nous observons la partie centrale du feuillard donc la section ayant la température la plus élevée. L'observation du phénomène se fait soit à l'oeil à l'aide d'un ensemble bino-culaire, soit par prise de vues fixes (format 24 x 36 mm).

ou prise de vues animées (format 16 mm).

Nota : Suivant une remarque de Monsieur le Professeur BOUTILLIER, un profil convenable (17b) de la largeur de l'échantillon permettrait de réaliser un méplat dans la représentation de la courbe $T = f(x)$ comme l'indique la figure (17b). Cette disposition serait particulièrement intéressante pour étudier à température constante, la vitesse de déplacement des joints de grains, en fonction du champ électrique E : d'où la courbe $v = f(E)$, si on connaît $E = g(x)$.

III. 2 DEROULEMENT D'UNE MANIPULATION TYPE

Après fixation de l'échantillon sur les électrodes la partie supérieure de la chambre est montée sur son socle. Nous effectuons, pendant 20 minutes, un balayage de l'enceinte à l'argon ou à l'azote hydrogéné de façon à n'avoir qu'un gaz neutre comme gaz résiduel. La mise en température se fait après une heure de pompage. Grâce à la grande souplesse de l'ensemble électrique et au peu d'inertie thermique de l'échantillon, nous pouvons faire varier d'une manière très sensible la température de la lamelle de cuivre.

III. 3 MESURE DE LA TEMPERATURE

Du fait de l'extrême minceur de l'échantillon et de son point de fusion relativement peu élevé, le problème de mesure de température est assez délicat à résoudre. Pour l'instant il ne nous a pas été possible d'évaluer la variation de température dans le temps, c'est-à-dire depuis la mise sous tension de l'échantillon jusqu'à l'apparition du phénomène.

Les thermo-couples en effet, au point de vue dimension, sont de l'ordre de grandeur de l'échantillon. Il en résulte une perte par conduction très importante. La température de surface que nous devons mesurer exige un contact pièce - thermo-couple parfait. Il nous est impossible du fait de la disposition de l'échantillon de réaliser cette condition. Les essais effectués de cette manière nous donnent pour le point de fusion du cuivre une température inférieure de quelques centaines de degrés à la température réelle.

Nous avons envisagé l'emploi de la pyrométrie optique la chambre "Vaccutherm" comportant un hublot, il est possible de faire des visées. Cette méthode malheureusement est peu précise pour des températures de l'ordre de 1000°C et il est très difficile de situer exactement la partie visée sur l'échantillon.

Dès les premières observations, nous avons remarqué que la zone de températures intéressantes était au voisinage du point de fusion. En effet, nous observons la fusion du métal si nous laissons le déplacement se poursuivre pendant quelques dizaines de secondes.

Le phénomène doit donc apparaître à quelques degrés seulement en-dessous de la température de fusion.

La puissance dissipée par effet Joule est égale à la puissance dissipée par conduction latérale et par rayonnement. Dans les équations ci-dessous l'indice E désigne les conditions relatives à l'expérience, l'indice F, celles relatives à la fusion.

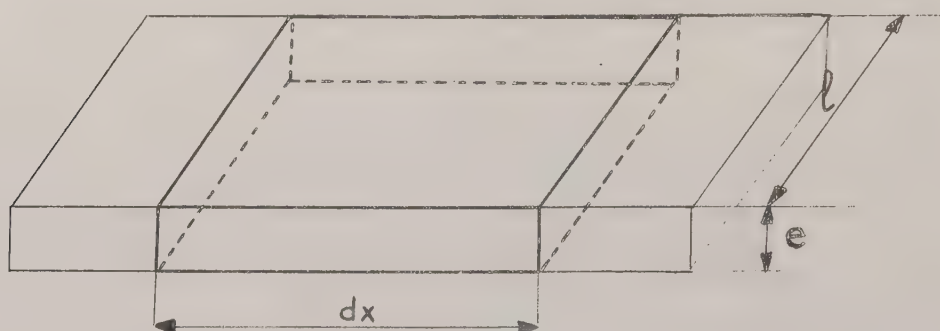


Fig. 18 : élément d'échantillon

Pour un élément d'échantillon (Fig. 18) nous pouvons écrire :

$$R_E I_E^2 = \epsilon_E \sigma S T_E^4 + (\text{pertes par conduction})_E \quad (2)$$

$$R_F I_F^2 = \epsilon_F \sigma S T_F^4 + (\text{pertes par conduction})_F \quad (3)$$

R étant la résistance de l'élément et S sa surface émissive.

La température d'expérience étant très proche de celle de fusion, le phénomène s'observe au centre de l'échantillon, zone où le gradient de température est nul. Nous admettrons dans notre calcul que la résistivité et le pouvoir émissif total ne varie pas entre le début du déplacement des joints et la fusion, et que les pertes par conduction restent constantes.

On obtient alors par soustraction de (2) et (3)

$$R (I_F^2 - I_E^2) = \epsilon \sigma S (T_F^4 - T_E^4) \quad (4)$$

$$R = \rho \frac{dx}{s} \quad I = j \cdot s$$

$$s = e l \quad S = p \cdot dx \quad p = 2(e + l)$$

$$\rho (j_F^2 - j_E^2) = \epsilon \sigma \frac{p}{s} (T_F^4 - T_E^4)$$

$$\rho (j_F + j_E) (j_F - j_E) = \varepsilon \sigma \frac{p}{s} (T_F^2 + T_E^2) (T_F + T_E) (T_F - T_E)$$

Comme T_E et j_E sont peu différents de T_F et j_F on obtient :

$$dT = \frac{\rho s}{2 \varepsilon \sigma p T_F^3} j_F \cdot dj \quad (5)$$

III. 4 VALEURS EXPERIMENTALES

A l'aide de l'enregistreur MECI nous avons mesuré :

$$I_F = 15,65 \pm 0,05 \text{ A}$$

$$I_E = 15,45 \pm 0,05 \text{ A}$$

Ces valeurs sont des valeurs moyennes. La densité de courant j_F figurant dans l'équation (5) est une densité de courant efficace.

L'oscillogramme du courant traversant l'échantillon est représenté sur la figure 19.

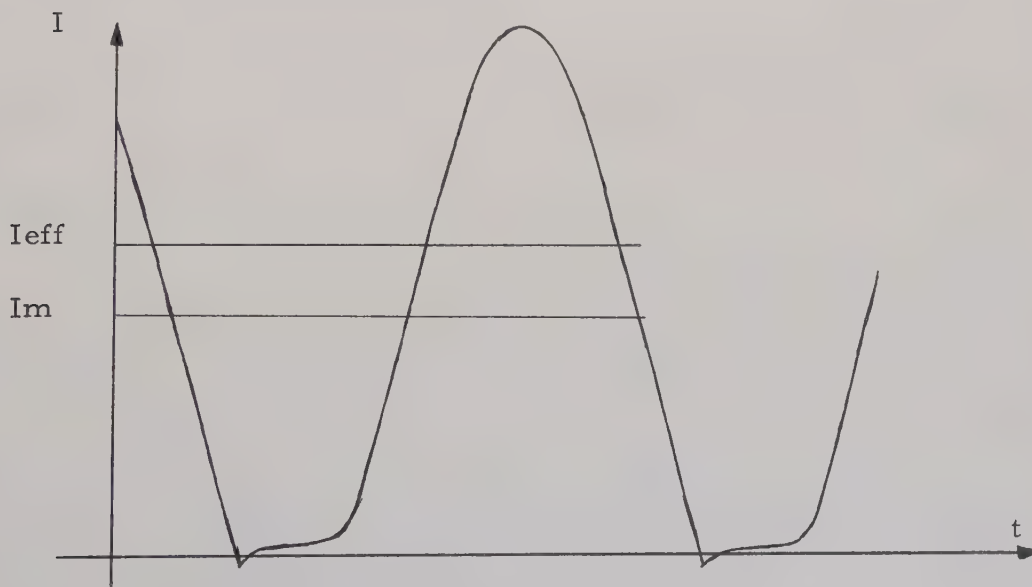


Figure 19 - Oscillogramme du courant

forme $\frac{j_{\text{eff}}}{j_m}$ Par intégration graphique on trouve que le facteur de est égal à 1,29 ; ce qui conduit aux valeurs suivantes pour la densité de fusion j_F et pour sa variation dj

$$j_F = 1,57 \cdot 10^8 \text{ A/m}^2 \quad dj = 2 \cdot 10^6 \text{ A/m}^2$$

Les autres grandeurs contenues dans la relation (5) ont pour valeurs :

$$\rho = 10,20 \cdot 10^{-8} \text{ m} \quad (18)$$

$$s = 12,8 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2$$

$$p = 8 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$\xi = 0,15 \quad (19)$$

$$\sigma = 5,68 \cdot 10^{-8} \text{ M.K.S.A.}$$

$$T_F = 1356^\circ \text{K}$$

$$T_F^3 = 2,49 \cdot 10^9$$

$$d'où \quad dt = 12^\circ$$

Le début du phénomène est observable dès 1070°C . Il est très difficile de faire un calcul d'erreur car les approximations sont relativement grossières, notamment pour les valeurs des coefficients mal connus dans cette zone de température. C'est le cas en particulier du facteur d'émission total et de la conductivité thermique.

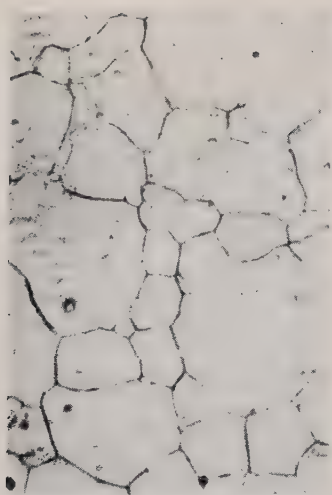
Il est probable que l'écart de température trouvé est intimement lié aux conditions expérimentales (pression dans la chambre, atmosphère résiduelle (20), forme du courant).

Les trente degrés séparant le début du déplacement de la fusion correspondent aux conditions expérimentales suivantes :

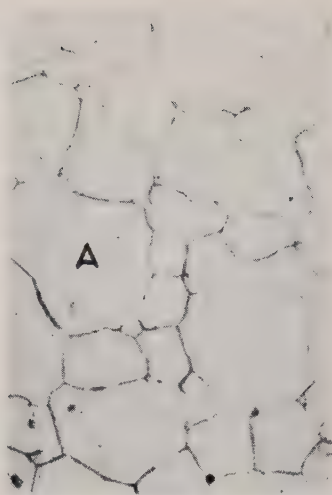
atmosphère résiduelle : azote hydrogéné $p = 0,1 \text{ pascal}$

champ électrique moyen $12,5 \text{ V/m}$

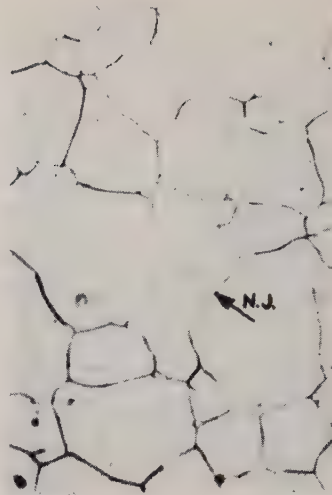
champ électrique maximum $27,5 \text{ V/m}$



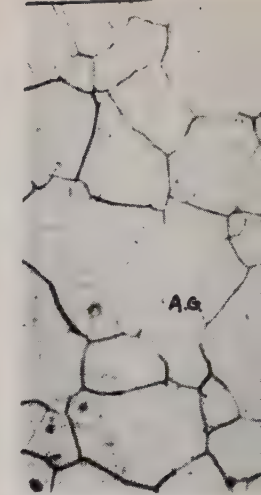
a



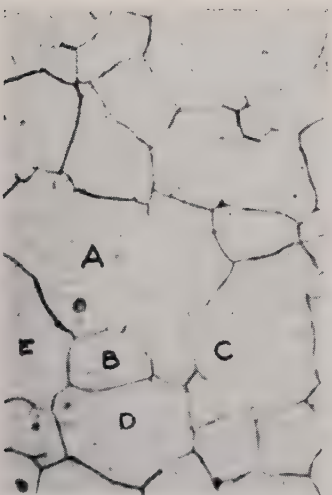
b



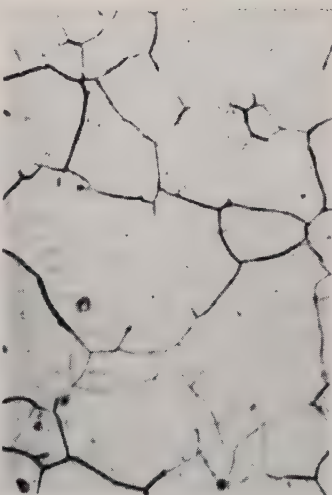
c



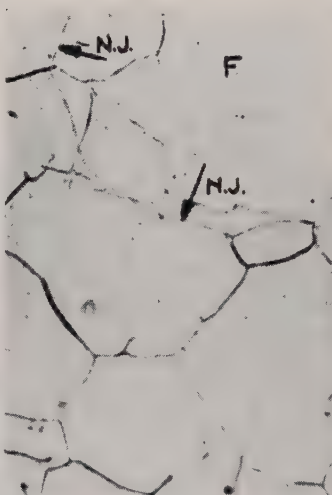
d



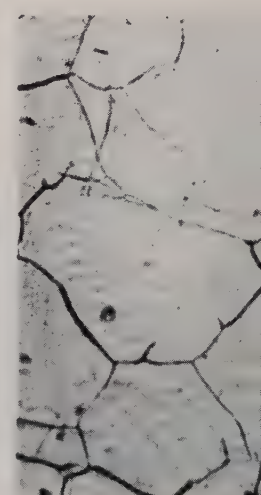
e



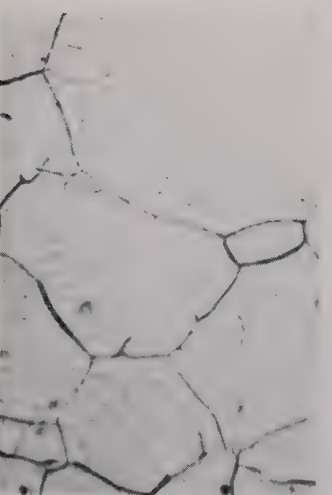
f



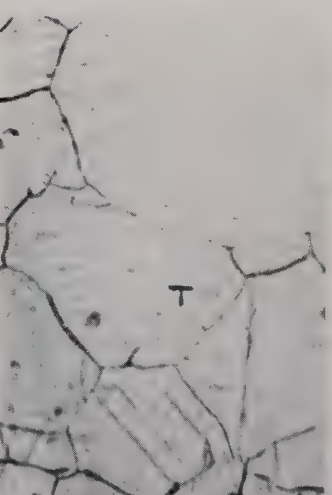
g



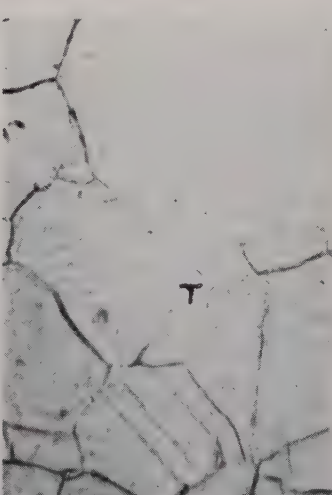
h



i



j



k



l

Planche I

$T < 1040^{\circ}\text{C}$

G x 160

Chapitre IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans chacune de nos manipulations on peut distinguer deux types de phénomènes :

- le premier qui s'explique simplement par l'élévation de température. Il se situe dans une zone comprise entre la température ambiante et 1070°C .

- le deuxième est sous la dépendance du champ électrique et s'observe entre 1070°C et le point de fusion de l'échantillon.

1°) En dessous de 1070°C

La planche I montre l'évolution du phénomène. Dans cette première phase nous observons la recristallisation à la surface de l'échantillon. L'attaque thermique, qui se manifeste vers 400°C , révèle à partir de cette température l'évolution de la surface.

Cliché (a)

Vers 400°C , la polygonisation fait place à la recristallisation. Les dislocations produites par le laminage se sont regroupées en sous-joints (joints dont la désorientation est inférieure à 1°) au cours de la polygonisation. Brusquement une nouvelle structure plus grossière, mais plus stable apparaît. Des joints séparant des cristaux plus grossiers, fortement désorientés, remplacent les sous-joints : c'est la recristallisation dont l'effet est nettement visible sur le cliché (a).

Ce grossissement des grains est lié à la diminution de la surface totale des joints et correspond à une diminution de l'énergie libre.

Clichés (b-c-d)

La température continuant à augmenter, un cristal A dont les dimensions sont supérieures à celles de ses voisins va se développer au détriment de ceux-ci. Une nouvelle frontière, imprécise au début (N. J) s'affirme progressivement. Les traces des anciens grains (A. G) subsistent mais s'atténuent peu à peu.

Clichés (e-f)

Nous avons là un phénomène type de disparition de grains. Le grain B contigu à quatre autres (A. C. D. E.) disparaît au bénéfice de ces derniers. Les joints se déplacent vers leur centre de courbure conformément à la théorie (18). La disparition du grain est en accord avec le principe selon lequel un grain limité dans le plan par moins de six joints doit être absorbé par ceux limités par plus de six joints (19).

Clichés (g-h-i-j-k-l)

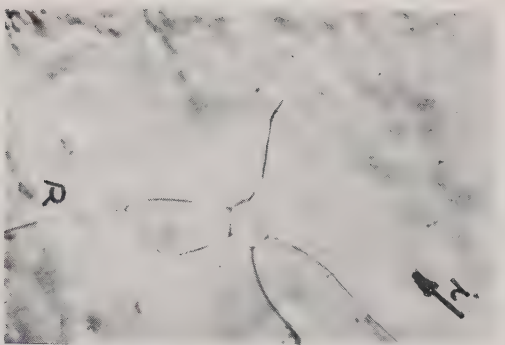
La forme du grain F se simplifie et on aboutit à une structure stable caractérisée par la présence d'un point triple T (point auquel aboutissent trois joints formant des angles de 120°).

Pendant toute cette période, le déplacement des joints se manifeste comme un phénomène brutal, dont nous n'observons que la fin, c'est-à-dire la nouvelle position du joint, mais pas ses positions intermédiaires. Cela signifie très probablement que pendant la propagation, l'attaque thermique du joint n'a pas le temps de se produire et par conséquent de manifester la nouvelle position, sauf aux étapes intermédiaires. L'évanescence du joint au cours du déplacement rapide s'observera très bien au cours des expériences de transfert sous champ électrique pour des vitesses faibles.

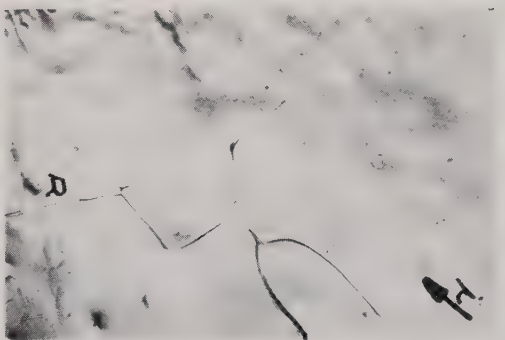
2°) Au-dessus de 1070°C

La deuxième phase du phénomène apparaît pour une température voisine de 1070°C . Le déplacement des joints de grains se fait alors de façon continue à une vitesse de l'ordre de 1 à 2/100 de mm/s. Les joints perpendiculaires au sens du courant se déplacent dans le sens cathode - anode.

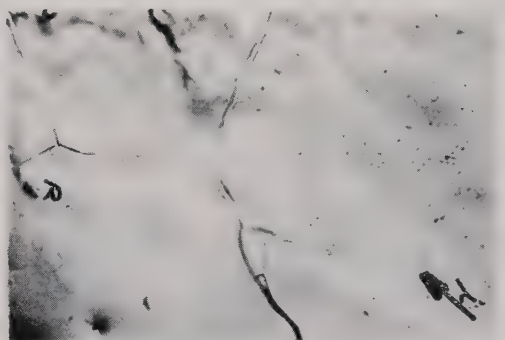
Nous utilisons comme témoins de déplacement les repères constitués soit par la trace des anciens joints (A. J), soit par des défauts de surface R (planche II). Nous admettons donc qu'il n'y a pas de déplacement de matière mais uniquement de frontières, contrairement aux travaux précédemment cités (14) (15) (16).



T: 0.4.



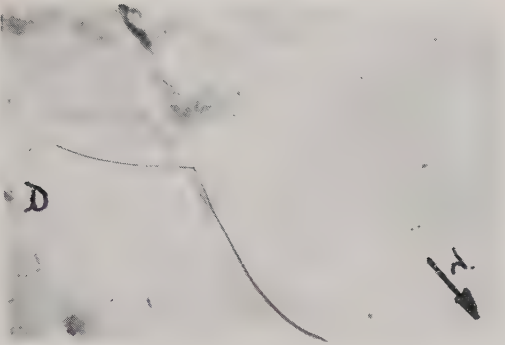
T: 3.4.



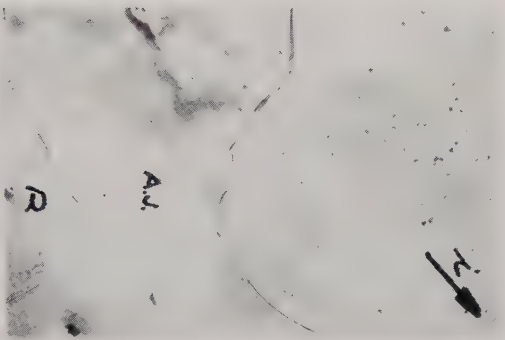
T: 7.4.



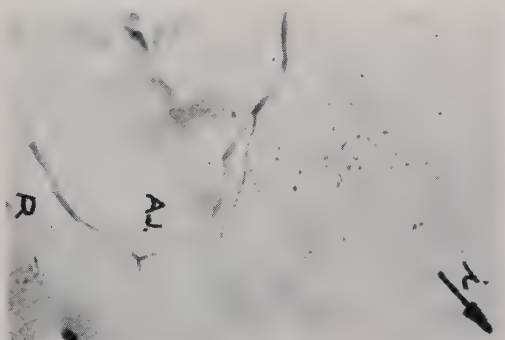
T: 10.4.



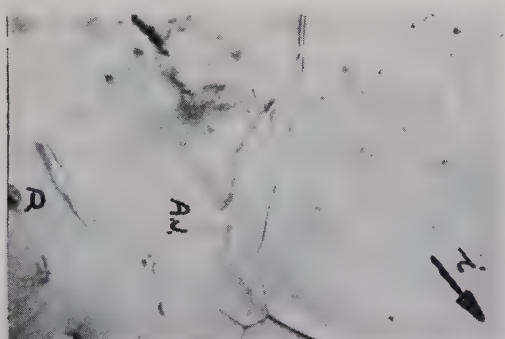
T: 0.4.



T: 5.4.



T: 9.4.



T: 13.4.

Chapitre V

INTERPRETATION DU DEPLACEMENT DES JOINTS

L'interprétation des phénomènes observés au cours de nos expériences réalisés sur Cu ou Au ne sera avancée qu'à titre de premier schéma. Elle ne sera pas nécessairement applicable aux expériences d'électrolyse réalisées antérieurement par divers auteurs (14) (15) (16). En particulier la gamme des températures mises en oeuvre peut favoriser un type de migration ou un autre.

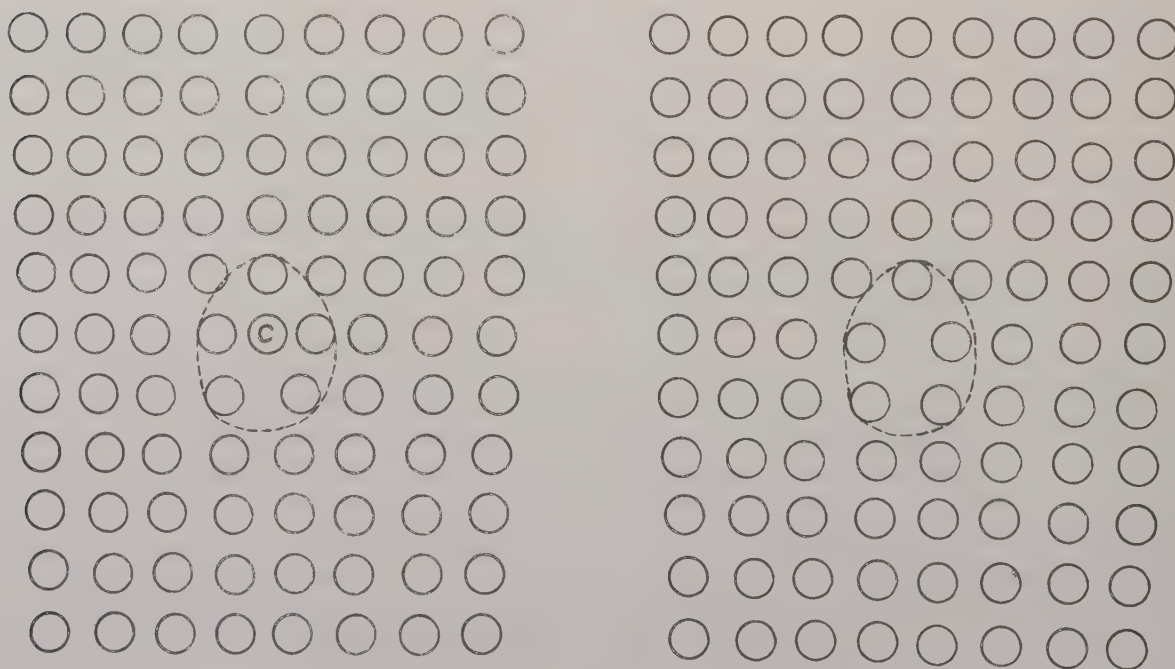
Ainsi s'expliquerait peut-être les différents comportements observés par nous-même et par d'autres expérimentateurs. En aucun cas, nous n'avons fait d'observation interprétable par le déplacement des ions positifs en sens inverse du champ.

Il est vrai que les repères dont nous avons observé le déplacement sont des joints de grains et non des marques d'écrouissage réalisées sur le métal.

Le comportement d'un joint de grains à quelques dizaines de degrés du point de fusion est assez difficile à imaginer. Les rappels du chapitre I précisent que la zone de transition entre un cristal A et un cristal B ne doit pas être considérée comme amorphe, mais constituée d'atomes distribués dans une structure assez désordonnée mais cependant périodique à petite échelle. On peut se représenter une telle structure par une accumulation de dislocations dans un réseau cristallin. Ces dislocations auraient elles-mêmes un arrangement quasi-périodique pour accommoder le cristal A au cristal B avec une énergie minimum.

Il est bien évident que si on sait déplacer par un procédé quelconque simultanément et dans leur ordre respectif toutes les dislocations qui permettent de passer du cristal A au cristal B, on peut faire grossir le cristal A par rapport au cristal B sans changer la nature du joint. Le problème est de savoir dans quelles conditions une ligne de défauts linéaires peut se déplacer en bloc.

Les atomes C (figure 20 a) d'une ligne de dislocation ont une énergie de liaison particulièrement faible par rapport à celle des autres atomes. La probabilité pour qu'ils passent en position interstitielle est plus grande que pour les atomes normaux du cristal. En outre, comme cela a été indiqué au chapitre I, les lacunes individuelles ont tendance à migrer vers les lignes de dislocations. Ces deux propositions nous incitent à considérer qu'à température suffisamment élevée la région entourant une ligne de dislocation devient suffisamment lâche pour faciliter les déplacements d'atomes. Comme l'agitation thermique des ions est très élevée, le coefficient de diffusion des dislocations est très grand, en particulier un champ électrique faible est susceptible de les déplacer à vitesse élevée.



a) basse température

b) haute température

Figure 20 - Schéma d'une dislocation

Nos observations ont porté principalement sur les joints quasi perpendiculaires au champ électrique. Les joints se déplacent quasi parallèlement à eux-mêmes. Nous pensons que l'orientation du cristal A par rapport au cristal B se conserve. Des mesures précises seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse. Si cette dernière se vérifie, il faut bien admettre que le déplacement des dislocations se fait par glissement (figure 21 a-b) sans déplacement de matière plutôt que par montée impliquant un transfert de matière et rotation d'un cristal A par rapport à un cristal B.

Nous n'avons pas assez d'expérience sur l'effet d'un champ électrique sur un joint qui lui serait parallèle. Il est fort possible que dans ce cas un phénomène de montée de dislocations participe à l'électrolyse. Des mesures très précises de radiocristallographie devraient être entreprises pour suivre la variation d'orientation réciproque des cristaux B et C contigus.

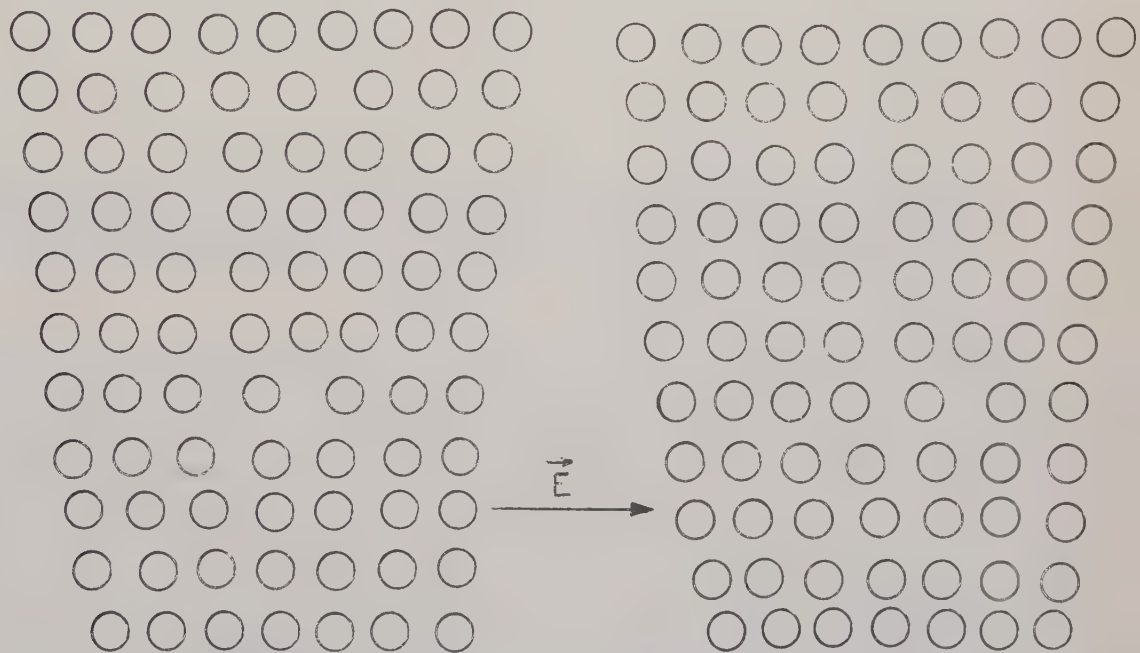


Figure 21 - Schéma de principe du déplacement d'une dislocation sous l'effet d'un champ électrique. $\vec{E}$

Les schémas ci-dessus appellent deux objections :

1°) Le déplacement d'un joint de grains sous champ électrique est interprété par l'électrolyse des lignes de dislocations. Il est nécessaire avant toute chose de montrer qu'une dislocation isolée dans un mono-cristal se déplace comme si elle était chargée négativement. Cette recherche est extrêmement difficile à conduire

soit par radiocristallographie, soit par microscopie électronique. D'une part la méthode de LANG est difficile à mettre en oeuvre, d'autre part dans un microscope électronique le champ d'électrolyse peut perturber considérablement les trajectoires des électrons.

2°) Si à températures modérées le joint peut être considéré comme une région ordonnée et rigide de plans cristallins et de dislocations, cela devient beaucoup moins sûr à quelques degrés du point de fusion. La mobilité des dislocations se manifeste d'ailleurs à température élevée dans le phénomène de recristallisation. On pourrait admettre que le schéma des dislocations subsiste mais que ces dernières sont extrêmement mobiles dans le joint. En d'autres termes, plans cristallins d'atomes ordonnés et dislocations seraient en agitation constante les uns par rapport aux autres. Cette représentation, comme le schéma d'une zone rigide de transition entre A et B s'accorde avec notre interprétation de migration des joints sous champ électrique.

Par contre si on admet pour la représentation du joint, l'hypothèse de MOTT, l'assimilant à haute température à des îlots de bonne matière dans un ensemble désordonné d'atomes, notre interprétation ne convient plus et il est nécessaire d'avoir recours à d'autres hypothèses.

Chapitre VI

RESUME ET CONCLUSION

Le déplacement des ions dans les métaux solides soumis à un champ électrique continu est un phénomène très difficile à mettre en évidence à températures modérées, comme cela ressort des rares travaux antérieurs effectués sur ce sujet.

Pour échapper à la nécessité de réaliser des expériences de très longues durées d'une part, obtenir des effets interprétables en termes de mécanismes simples d'autre part, nous avons entrepris des expériences au voisinage du point de fusion.

Les joints de grains d'un métal (Cu ou Au), perpendiculaires au champ électrique se déplacent parallèlement à eux-mêmes vers l'anode. Ce déplacement s'effectue apparemment sans transport de matière. Il peut s'interpréter par une diffusion rapide de l'ensemble des dislocations sollicitées par le champ électrique comme si elles étaient constituées de lignes lacunaires.

Si notre travail a mis en évidence un phénomène nouveau d'électrolyse en phase solide, il n'a pas mis en oeuvre tous les moyens d'une étude structurale complète susceptible d'orienter l'interprétation du phénomène.

En particulier la radiocristallographie, les déterminations d'énergie d'activation, le déplacement d'atomes marqués, le mode de déplacement des impuretés analysées à la jauge de CASTAING fourniraient des renseignements complémentaires essentiels pour une bonne compréhension de nos observations.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) W. HUME, H. ROTHERY - The structure of metals and alloys.
Institute of Metals - London (1944)
- (2) H. MOTT, R. JONES - Metals and alloys - Oxford (1936)
- (3) J. FRENKEL - Z. Physik (1926) 35 - 652
- (4) W.T. READ - Dislocations dans les cristaux - Dunod
- (5) A.H. COTTREL - Dislocations and plastic flow in crystals p.38
Oxford (1953)
- (6) D.H. LEAN - Grain boundary in metals - Edit. Clarendon Press (1957)
- (7) J. FRIEDEL - Les dislocations - Gauthier-Villards Editeur
- (8) B. CHALMERS - Proc. Roy. Soc. London A. 196 - 64 (1949)
- (9) K.T. AUST, B. CHALMERS - Proc. Roy. Soc. London A 201-210 (1949)
- (10) K.T. AUST, J.W. RUTTER - General Elect. Report n° 58 RL 2056
(Sept. 1958)
- (11) K. LUCKE, K. DETTERT - Acta Metallurgica - Vol. 5 - (Nov. 1957)
628-637
- (12) A. COHEN, W. SPECHT - Z. Phys. 62-1 (1930)
- (13) P. DAYAL, L.S. DARKEN - Z. Electrochem. 41 - 551 (1950)
- (14) H. WEVER - Z. Electrochem. - 60 - 1170 (1956)
- (15) H.B. HUNTINGTON, A.R. GRONE - J. Phys. Chem. Solids - V. 20
77-88 (1961)
- (16) A.R. GRONE - J. Phys. Chem. Solids V. 20 - 88 - (1961)
- (17) J. FRIEDEL, C. BOSVIEUX - J. Phys. Chem. Solids V. 33 - 123-136
(1962)
- (18) HANDBOOK
- (19) Mc ADAMS - Heat transmission Mc Graw Hill (1942)
- (20) J.L. WALTER, C.G. DUNN - Acta Metallurgica Vol. 8 (Août 1960)
- (21) P. BACH, P. SPERRY - S. Appl. Phys. 21 n° 1 - 50 (1950)
- (22) M. BURCKE - Trans. A.I.M.E. 180 (1949)

TABLE DES MATIERES

	pages
Introduction	11
Chapitre I - LES DEFAUTS DANS LES CRISTAUX	13
1°) les défauts ponctuels	
2°) les défauts linéaires	
3°) les joints de grains	
Chapitre II - ELECTROLYSE EN PHASE SOLIDE	29
Chapitre III - APPAREILLAGE ET METHODE EXPERIMENTALE	33
Chapitre IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX	39
Chapitre V - INTERPRETATION DU DEPLACE- MENT DES JOINTS	41
Chapitre VI - RESUME ET CONCLUSION	45
Bibliographie	46

Vu :

Les Membres du Jury :

C. EYRAUD
A. BOUTILLIER
M. CHEVRETON

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :
Lyon, le 2 avril 1965

Le Recteur
Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

